

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-282854

(P2003-282854A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
H 0 1 L 27/146		G 0 1 T 1/20	E 2 G 0 8 8
G 0 1 T 1/20		H 0 1 L 27/14	C 4 M 1 1 8
H 0 1 L 31/08		31/08	T 5 F 0 8 8
51/10			

審査請求 未請求 請求項の数15 ○ L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-85395(P2002-85395)

(22) 出願日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 平井 桂

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2G088 GC19

4M118 AB01 BA05 CA14 CA15 CA32

CB11 FB03 FB09 FB13

5F088 AA11 AB11 BA01 BB03 EA04

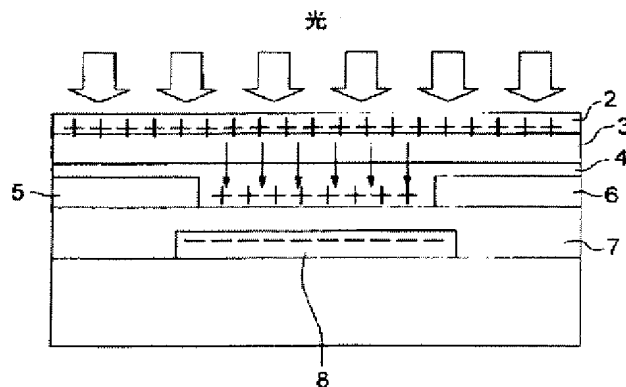
EA08 JA13 LA05 LA07

(54) 【発明の名称】 光センサー素子、光センサー装置及びその駆動方法

(57) 【要約】

【課題】 簡便な製造方法で安価な、高感度で、マトリクス制御が容易で、新規な光センサー素子及び装置を提供する。

【解決手段】 支持体上に、ゲート電極と、ゲート電極に対して絶縁層を介して位置し、有機半導体層にて連結されるソース電極及びドレイン電極と、該ソース電極及びドレイン電極側に絶縁層と対向して位置する電荷発生層とを有する光センサー素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、ゲート電極と、ゲート電極に対して絶縁層を介して位置し、有機半導体層にて連結されるソース電極及びドレイン電極と、該ソース電極及びドレイン電極側に絶縁層と対向して位置する電荷発生層とを有することを特徴とする光センサー素子。

【請求項2】 有機半導体層と電荷発生層との間に電荷輸送層を有することを特徴とする請求項1に記載の光センサー素子。

【請求項3】 有機半導体が π 共役系高分子化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光センサー素子。

【請求項4】 支持体が高分子化合物からなることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の光センサー素子。

【請求項5】 ゲート電極が透明導電膜で形成されることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の光センサー素子。

【請求項6】 光入射面側に、紫外線エネルギー以上のエネルギーを有する放射線を可視光に変換するシンチレータを有することを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の光センサー素子。

【請求項7】 光入射面側に色分解用フィルタを有することを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の光センサー素子。

【請求項8】 支持体上に、並行して配置される複数のゲート電極と、該ゲート電極に対して絶縁層を介して直交方向に位置し、有機半導体層にて連結される、複数のソース電極及びドレイン電極を交互に有し、且つ該ソース電極及びドレイン電極側に絶縁層と対向して位置する電荷発生層を有することを特徴とする光センサー装置。

【請求項9】 有機半導体層と電荷発生層との間に電荷輸送層を有することを特徴とする請求項8に記載の光センサー装置。

【請求項10】 有機半導体が π 共役系高分子化合物であることを特徴とする請求項8又は9に記載の光センサー装置。

【請求項11】 支持体が高分子化合物からなることを特徴とする請求項8、9又は10に記載の光センサー装置。

【請求項12】 ゲート電極が透明導電膜で形成されることを特徴とする請求項8乃至11の何れか1項に記載の光センサー装置。

【請求項13】 光入射面側に、紫外線エネルギー以上のエネルギーを有する放射線を可視光に変換するシンチレータを有することを特徴とする請求項8乃至12の何れか1項に記載の光センサー装置。

【請求項14】 光入射面側に色分解用フィルタを有することを特徴とする請求項8乃至12の何れか1項に記載の光センサー装置。

装置を駆動するにあたり、ゲート電極にバイアス電圧を印加しつつ、ゲート電極に対して直交方向に配列される個々の光センサー素子の光電流値を検知する走査を、各ゲート電極に対して順次行うことを特徴とする光センサー装置の駆動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な光センサー素子、光センサー装置及びその駆動方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、CCD (Charge Coupled Device) やCMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) 等を用いた光センサー素子やその集合体としての光センサー装置が用いられているが、真空系ドライプロセスにて製造されるため生産効率が低く、コストが高いという難点を有する。

【0003】一方、製造上有利であると考えられる有機半導体を用いた光センサーとして、特開平5-55610には半導体基板上に縮合多環芳香族薄膜を形成して基板側と薄膜側に電極を設け、光照射に伴う電気的特性変化から光を検出するものが、また特開平6-29514にはフラーレン薄膜に接して複数の電極を設け、電場を印加した状態で照射された光の強度に応じた電流値を検出するものが、それぞれ記載されている。

【0004】しかしながらこれらの有機光センサーは光キャリアの生成効率が低く、感度が低いという性能上の問題と、光センサー装置として、光電変換部以外にTFT (薄膜トランジスタ) 素子などのスイッチング素子を別に設ける必要があり、構造が複雑になるという問題を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、第1に簡便な製造方法で作製できる安価な光センサー素子及び装置を提供することにある、第2に高感度で、マトリクス制御が容易で、新規な光センサー素子及び装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

1) 支持体上に、ゲート電極と、ゲート電極に対して絶縁層を介して位置し、有機半導体層にて連結されるソース電極及びドレイン電極と、該ソース電極及びドレイン電極側に絶縁層と対向して位置する電荷発生層とを有する光センサー素子、

2) 支持体上に、並行して配置される複数のゲート電極と、該ゲート電極に対して絶縁層を介して直交方向に位置し、有機半導体層にて連結される、複数のソース電極及びドレイン電極を交互に有し、且つ該ソース電極及びドレイン電極側に絶縁層と対向して位置する電荷発生層とを有する光センサー装置、

層を有する光センサー装置、

1)、2)において、

3) 有機半導体層と電荷発生層との間に電荷輸送層を有すること、

4) 有機半導体がπ共役系高分子化合物であること、

5) 支持体が高分子化合物からなること、

6) ゲート電極が透明導電膜で形成されること、

7) 光入射面側に、紫外線エネルギー以上のエネルギーを有する放射線を可視光に変換するシンチレータを有すること、

8) 光入射面側に色分解用フィルタを有すること、

9) 上記光センサー装置を駆動するにあたり、ゲート電極にバイアス電圧を印加しつつ、ゲート電極に対して直交方向に配列される個々の光センサー素子の光電流値を検知する走査を、各ゲート電極に対して順次行う光センサー装置の駆動方法、によって達成される。

【0007】即ち本発明者は、上記の素子の構成で、ソース電極とドレイン電極の間にバイアス電圧を印加し、ゲート電極によりゲート電界を付与した状態で光照射すれば、電荷発生層に生じた光電荷が有機半導体層に移動し、それによって有機半導体層の電気抵抗が低下して、ソース電極とドレイン電極の間に電流が流れ、その電流値を検出することで光センサーを構成できると考え、本発明に至った。

【0008】以下、本発明について詳しく述べる。本発明の光センサー素子のソース、ドレイン及びゲートの各電極の材料としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ(ITO)、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガ、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少な

【0009】電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。

【0010】粒子径が1~50nm、好ましくは1~10nmの金属微粒子を加熱融着して形成された電極を用いてもよい。金属材料としては、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、タンタル、インジウム、コバルト、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛等を用いることができるが、特に仕事関数が4.5eV以上の白金、金、銀、銅、コバルト、クロム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンが好ましい。

【0011】これらの金属からなる微粒子を、主に有機材料からなる分散安定剤を用いて、水や任意の有機溶剤である分散媒中に分散させた液、ペースト、インクを塗設、パターンニングする。

【0012】この様な金属微粒子分散液の製造方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法等の、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法が挙げられるが、好ましくは、特開平11-76800、同11-80647、同11-319538、特開2000-239853等に記載のコロイド法、特開2000-123634、同2000-124157、同2001-35255、同2001-35814、同2001-53028、特開2001-254185等に記載のガス中蒸発法により製造された分散物である。これらの分散物を、塗設し電極パターン状に成型した後、溶媒を乾燥させ、更に100℃~300℃、好ましくは150℃~200℃の範囲で熱処理することにより、金属微粒子を熱融着させることで電極を形成する。

【0013】また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、金属微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

【0014】本発明に係る絶縁層として種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチ

ム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

【0015】上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エビタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

【0016】ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。

【0017】これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406、同11-133205、特開2000-121804、同2000-147209、同2000-185362等に記載されている。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することができる。

【0018】また有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。

【0019】有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm〜3μm、好ましくは、100nm〜1μmである。

【0020】本発明に係る有機半導体層を構成する有機半導体材料としては、 π 共役系材料が用いられる。たとえばポリピロール、ポリ(N-置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3,4-二置換ピロール)などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3,4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類

ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリフェニレンビニレンなどのポリフェニレンビニレン類、ポリ(p-フェニレンビニレン)などのポリ(p-フェニレンビニレン)類、ポリアニリン、ポリ(N-置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2,3-置換アニリン)などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ(N-置換カルバゾール)などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ(p-フェニレン)などのポリ(p-フェニレン)類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ベンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾベンタセン、テトラベンゾベンタセン、ヒレン、ジベンゾヒレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体(トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6,15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790に記載された多環縮合体などを用いることができる。

【0021】また、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有するたとえばチオフェン6量体である α -セクシチオフェン α 、 ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α 、 ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α 、 ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。

【0022】さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド、N,N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロオクチル)、N,N'-ビス(1H,1H-ペルフルオロブチル)及びN,N'-ジオクチルナフタレン1,4,5,8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2,3,6,7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2,3,6,7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₄等フラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素類が好適に用いられる。

【0023】これらの π 共役系材料のうちでも、チオフェン、ビニレン、チエニレンビニレン、フェニレンビニレン、*p*-フェニレン、これらの置換体またはこれらの2種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数 n が4~10であるオリゴマーもしくは該繰返し単位の数 n が20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物、フラーレン類、縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、金属フタロシアニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましく、特に π 共役系ポリマーが好ましい。

【0024】また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

【0025】本発明においては、有機半導体層に、たとえば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

【0026】前記ドーピングとは電子授与性分子(アクセプター)または電子供与性分子(ドナー)をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。

【0027】このアクセプターとして Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2S 、 O_4 、 HClO_4 、 FSO_3H 、 ClSO_3H 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 FeCl_3 、 FeOCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoCl_5 、 WF_6 、 WCl_6 、 UF_6 、 LnCl_3 ($\text{Ln}=\text{La}$ 、

移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PFe^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げることができる。

【0028】またドナーとしては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs などのアルカリ金属、 Ca 、 Sr 、 Ba などのアルカリ土類金属、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb などの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_4S^+ 、アセチルコリンなどをあげることができる。

【0029】これらのドーパントのドーピングの方法として予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物「工業材料」34巻、第4号、55頁(1986年)に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

【0030】これら有機薄膜の作製法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法およびLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。ただし、この中で生産性の点で、有機半導体の溶液を用いて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等が好まれる。

【0031】これら有機半導体からなる薄膜の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体からなる活性層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体により異なるが、一般に1 μm 以下、特に10~300nmが好まし

【0032】本発明は、電荷発生層に生じた光電荷（キャリア）をソース電極とドレイン電極の間に流れる電流値として反映させるものなので、キャリアとしては電子、ホール of いずれでもよいが、有機半導体層がp型の場合、ソース電極—ドレイン電極間の光電流のメインキャリアはホールが好ましく、有機半導体層がn型の場合、該メインキャリアは電子が好ましい。

【0033】なお電荷発生層と有機半導体層との間に電荷輸送層を設けてキャリアの移動を促すのが好ましい。

【0034】電荷発生層は、電荷発生物質としてのスーダンレッド又はダイアムブルー等のアゾ顔料、ピレンキノ、アントアントロン等のキノン顔料、インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ顔料、アズレニウム塩顔料、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン顔料等をバインダー樹脂であるポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、酢酸酪酸セルロース等に分散含有させた層として得られる。

【0035】即ち、電荷発生物質及びバインダー樹脂を例えばトルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンクロライド、1，2—ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のアルコール類及びこの誘導体；テトラヒドロフラン、1，4—ジオキサン等のエーテル類；ピリジンやジエチルアミン等のアミン類；N，N—ジメチルホルムアミド等のアミド類等の窒素化合物；その他脂肪酸及びフェノール類；二硫化炭素や燐酸トリエチル等の硫黄、燐化合物等の1種又は2種以上の溶媒中にボールミル、ホモミキサー、サンドミル、超音波分散等により、溶解、分散して塗布液を作製し、これをディップ、スプレー、ブレード、ロール等の塗布方法により塗布、乾燥して形成することができる。

【0036】電荷発生層中のバインダー樹脂：電荷発生物質は質量比で0～10：1～50程度、形成される電荷発生層の膜厚は0.01～10μm程度、好ましくは0.1～5μmである。

【0037】なお電荷発生物質として公知のハロゲン化銀を用いてもよい。青・緑・赤（BGR）の各光に対する感度を有する分光増感されたハロゲン化銀粒子を混合して電荷発生層に含有させてもよい。

【0038】電荷発生層に隣接して形成される電荷輸送層は、電荷輸送物質を適当な溶媒に単独で、あるいはバインダー樹脂と共に溶解分散せしめたものをアプリケーション、バーコーター、ディップコーター等を用いて塗布乾燥して得られる。

【0039】電荷輸送物質としては、オキサゾール誘導

体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フエナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N—ビニルカルバゾール、ポリ-1—ビニルピレン、ポリ-9—ビニルアントラセン、スチリル化合物、アミン誘導体、ジスチリル系化合物（以上p型）、ベンゾキノ系化合物、アントラキノ系化合物、ナフトキノ系化合物、ナフトレンジイミド系化合物、フルオレノン系化合物、チオピラン系化合物、インダン系化合物、インダンジオン系化合物、シクロペンタジエン系化合物及びこれらのニトロ誘導体、シアノ誘導体、ジシアノメチレン誘導体、マロンサンエステル誘導体、フェニルイミノ誘導体（以上n型）等を挙げることができる。

【0040】電荷輸送層を形成するためのバインダー樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂ならびに、これらの樹脂の繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、又はこれらの絶縁性樹脂の他、ポリビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられ、前記電荷輸送物質とバインダー樹脂を溶解、分散する溶媒は前記電荷発生層形成用の溶媒から選択して用いることができる。

【0041】電荷輸送物質はバインダー樹脂100質量部当たり20～200質量部、好ましくは30～150質量部であり、電荷輸送層の膜厚は5～50μm程度が好ましい。

【0042】各層の組成物の塗布方法としては、更にディッピング、スピンコート、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、スクイズコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ダイコート等の公知の塗布方法を用いることが出来、連続塗布または薄膜塗布が可能な塗布方法が好ましく用いられる。

【0043】支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばポリマーフィルムをシートとして用いることができる。前記ポリマーフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセート（TAC）、カルボキシアセート

プロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。このような、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0044】光入射面は後述する構成のいずれの側としても良いが、ゲート電極を有する側を光入射面とする場合、ゲート電極は酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、Fドーパ酸化錫、Alドーパ酸化亜鉛、Sbドーパ酸化錫、ITO、 In_2O_3 -ZnO系アモルファス透明導電膜等の透明導電膜を用いるのが好ましい。

【0045】

【発明の実施の形態】以下に、図を用いて本発明の実施形態を示すが、これに限定されるものではない。

【0046】図1は本発明の光センサー素子の構成例をモデル的に示す図である。尚、ここでは電荷輸送層を有する系で示すが、該層は無くても本発明の効果を奏するものである。

【0047】図1(a)は、支持体1上に、電荷発生層2及び電荷輸送層3をこの順に形成し、その上に有機半導体層4にて連結されるソース電極5及びドレイン電極6を設け、絶縁層7で被覆してゲート電極8を形成したものである。

【0048】図1(b)は、支持体1上に形成したソース電極5及びドレイン電極6の間に電荷発生層2、電荷輸送層3及び有機半導体層4を設け、絶縁層7で被覆してゲート電極8を形成したものである。

【0049】図1(c)は、支持体1上にゲート電極8を形成し、絶縁層7で被覆した上にソース電極5及びドレイン電極6を設け、有機半導体層4で被覆して電荷輸送層3及び電荷発生層2をこの順に形成したものである。

【0050】これらに於いて、ソース電極5及びドレイン電極6は連続した電極膜として形成し、レーザーアブレーション等で切削して間隙を形成してもよい。

【0051】図1(d)は、図1(c)の変更例で、ソース電極5及びドレイン電極6が有機半導体層4にて連結される形態の他の例を示すものである。この場合、絶縁層7上にソース電極5を設け、有機半導体層4を塗布してドレイン電極6を形成する。

【0052】図2は、本発明の光センサー素子の光検出機構を説明するためのモデル図である。

【0053】図1に示したいずれの構成に於いても、電荷発生層が受光して、該層の分光感度及び入射した光のスペクトル分布強度の積に応じた光電荷を発生する。図2において、電荷発生層2に生じた光電荷(ホール)は、負に印加されたゲート電極8によるゲート電界により、必要に応じて設けられた電荷輸送層3を経て有機半

り有機半導体層4の電荷密度は上昇して抵抗値が大幅に低下し、ソース電極5-ドレイン電極6間に印加されたバイアス電圧により、両電極を流れる電流値に反映され、該電流値を検出することで、光センサーとして用いることができる。

【0054】図3は上記で説明した光センサー素子の回路構成を示す。即ち、主キャリアがホールである場合は、ゲート電極に負電圧を印加し、且つソース電極-ドレイン電極間にバイアス電圧を印加することで、光電流のモニターができる。素子の構成にもよるが、ゲート電圧は0〜50V、ソース電極-ドレイン電極間のバイアス電圧は0〜50V程度が好ましい。

【0055】尚、主キャリアが電子である場合には極性を反転させればよく、又、光電流測定後、電荷発生層やその近傍の残留電荷はディスチャージすることが好ましい。

【0056】さて図4に示す様に、様々な放射線を可視光に変換するシンチレータ9を素子の光入射面側に設けると、放射線センサーとして利用でき、紫外線エネルギー以上のエネルギーを有する紫外線、ガンマ線、電子線等の検知に有効である。例えばX線を可視光に変換する蛍光体を用いたシンチレータを使用すればレントゲン診断画像を得ることができる。

【0057】シンチレータは、例えば放射線増感スクリーンの様に、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体層及び保護層とからなるものを用いることができ、蛍光体層として、例えば α 線検出用ならばZnSにAgやCuをドーピングしたもの、ガンマ線検出用ならばNaIにTlをドーピングしたもの、中性子検出であればLiIにSnをドーピングしたもの等従来公知の物質を分散塗布又は蒸着によって形成することができる。

【0058】図5で図2、3で光検出機構を説明した素子をベースに構成したアクティブ駆動による光センサー装置10をモデル的に示す。(a)は側断面を示し、(b)が平面図である。

【0059】図において、支持体1上に複数のゲート電極8が並行して配置され、該ゲート電極8上に絶縁層7が形成され、その上に複数のソース電極5及びドレイン電極6がゲート電極8に対して直交方向に交互に配置されてマトリクスを形成し、有機半導体層4にて連結され、その上に電荷輸送層3と電荷発生層2をこの順に有して、光センサー装置10を構成する。この構成ではゲート電極8が走査線を兼ねて、図に示すエリアが単位画素となり、図において列方向の画素が共通のソース電極5、ドレイン電極6で連結された配列を採る。

【0060】図6は図5の装置でアクティブ駆動を行う際の等価のマトリックス回路である。

【0061】図において100は光検出部で、信号線5

化用のトランジスタ65-1~65-nが設けられている。このトランジスタ65-1~65-nのソース電極は接地されている。また、ゲート電極はリセット線651と接続される。

【0062】走査線8-1~8-mとリセット線651は、走査駆動回路20と接続されている。走査駆動回路20から走査線8-1~8-mのうちの1つ走査線8-p (pは1~mのいずれかの値)に読出信号RSが供給されると、この走査線8-pに接続されたトランジスタ4-(p, 1)~4-(p, n)がオン状態とされて、光照射によって生じたキャリアを反映する光電流が信号線5-1~5-nにそれぞれ読み出される。信号線5-1~5-nは、信号選択回路30の信号変換器31-1~31-nに接続されており、信号変換器31-1~31-nでは信号線5-1~5-n上に読み出された電流値に比例する電圧信号SV-1~SV-nを生成する。この信号変換器31-1~31-nから出力された電圧信号SV-1~SV-nはレジスタ32に供給される。

【0063】レジスタ32では、供給された電圧信号が順次選択されて、A/D変換器33で(例えば、12ビットないし14ビットの)1つの走査線に対するデジタルの光信号とされ、制御回路40は、走査線8-1~8-m各々に、走査駆動回路20を介して読出信号RSを供給して走査を行い、走査線毎のデジタル信号を取り込んで、光信号の生成を行う。この光信号は制御回路40に供給される。なお、走査駆動回路20からリセット信号RTをリセット線351に供給してトランジスタ65-1~65-nをオン状態とするとともに、走査線8-1~8-mに読出信号RSを供給してトランジスタ4-(1, 1)~4-(m, n)をオン状態とすると、蓄えられたキャリアがトランジスタ65-1~65-nを介して放出され、光検出部100の初期化を行うことができる。

【0064】制御回路40にはメモリ部41や操作部42が接続されており、操作部42からの操作信号PSに基づいて光センサー装置10の動作が制御される。また表示部43に制御回路40から光信号データDSを入力することができる。

【0065】44は外部電源、45はコネクタで、これを介して光センサー装置10をその他の装置と一体化して光信号データDFEをやり取りし、例えば画像形成などを行うことができる。

【0066】図5の光センサー装置10の光入射面側に、例えば図7に示す様な配列(Rは赤色フィルタ、Gは緑色フィルタ、Bは青色フィルタ)の繰り返しで色分解用フィルタを設けると、フルカラー画像を検出可能な光センサー装置(画像読み取り装置)を構成することができる。

【0067】なお色分解フィルタは、3原色に画像情報を色分解するため設けられるものであり、種々の構成を採

ることが可能であり、例えば黄、緑およびシアンフィルタをモザイク模様あるいはストライプ状に配列する方法、あるいは赤・緑・青の3色のフィルタをモザイクあるいはストライプ状に配列する方法などがある。色分解フィルタをモザイク状に配列する方法としてはベイヤー配列に代表される格子状配列の方法や三角形や六角形や円形を敷き詰める配列などが挙げられる。また各色の配列は規則的でもよいし、全くランダムに配置しても構わない。

【0068】この色分解フィルタの製造は既知の種々の方法を用いることができる。代表的な色分解フィルタの製造方法としては、基板上に顔料を分散した感光性樹脂層を形成しこれをパターニングすることにより単色のパターンを得る顔料分散法、基板上に染色用の材料である水溶性高分子材料を塗布しこれをフォトリソグラフィ工程により所望の形状にパターニングした後得られたパターンを染色浴に浸漬して着色されたパターンを得る染色法、熱硬化型の樹脂に顔料を分散させ、印刷を3回繰り返すことによりR、G、Bを塗り分けた後、樹脂を熱硬化させることにより着色層を形成する印刷法、色素を含有する着色液をインクジェット方式で光透過性の基板上に吐出し各着色液を乾燥させて着色画素部を形成するインクジェット法などがある。

【0069】

【発明の効果】本発明の光センサー素子及び装置は、光電変換部以外に微細なアクティブ素子を設ける必要がなく、塗布、印刷、リソグラフィ法、インクジェット法等の方法により大気圧下で製造することが可能なので、安価に、高感度で、マトリクス制御が容易で、新規な光センサー素子及び装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光センサー素子の構成例をモデル的に示す図である。

【図2】本発明の光センサー素子の光検出機構を説明するためのモデル図である。

【図3】図2の光センサー素子の回路構成を示す図である。

【図4】シンチレータを素子の光入射面側に設け、放射線センサーとする例を示す図である。

【図5】図2、3で光検出機構を説明した素子をベースに構成した光センサー装置をモデル的に示す図である。

【図6】図5の装置でアクティブ駆動を行う際の等価のマトリクス回路を示す図である。

【図7】図5の光センサー装置の光入射面側に色分解フィルタを設ける場合の配列の1例を示す図である。

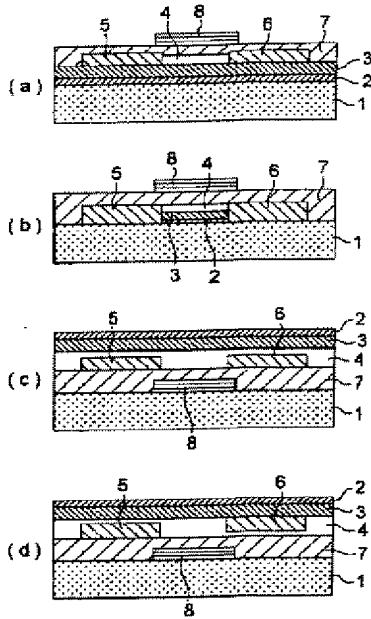
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 4 電荷蓄積層

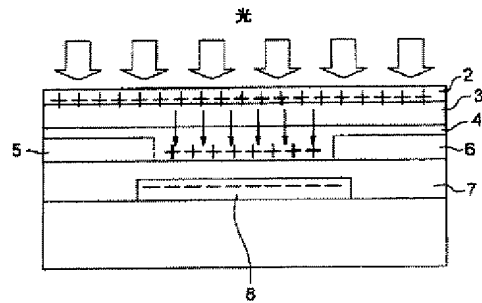
- 5 ソース電極
6 ドレイン電極
7 絶縁層

- 8 ゲート電極
9 シンチレータ
10 光センサー装置

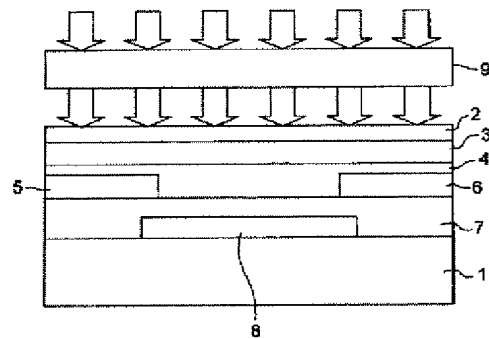
【図1】



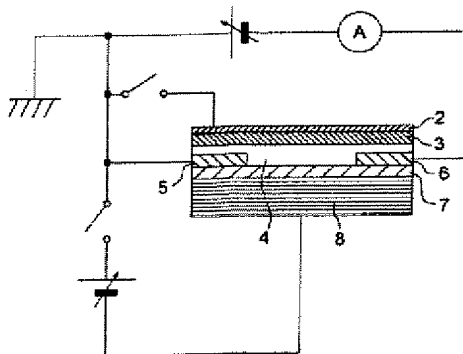
【図2】



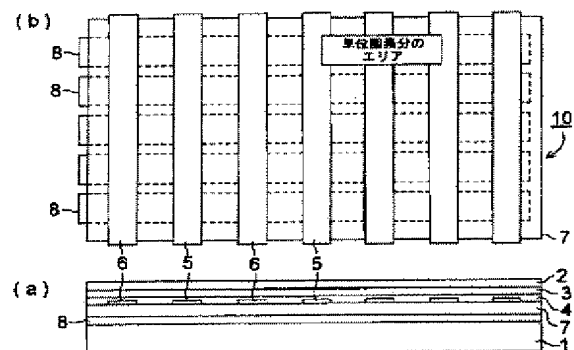
【図4】



【図3】



【図5】



【例7】

